云 南 植 物 研 究 1992; 14 (1): 97—100
Acta Botanica Yunnanica

假鹰爪根的化学成分

赵 晶

(成都军区昆明总医院，昆明 650032)

摘要 从番荔枝科假鹰爪属植物假鹰爪（*Desmos chinensis* Lour.）的根中得到两种结晶，鉴定为 4,7–二羟基–5–甲氧基–6–甲基–8–醛基黄烷和 5,7–二羟基–6,8–二甲基双氢黄酮（即 demethoxy– matteucinol）.前者为新化合物,后者则首次从该植物中获得。

关键词 假鹰爪; 4,7–二羟基–5–甲氧基–6–甲基–8–醛基黄烷; 5,7–二羟基–6,8–二甲基双氢黄酮

CHEMICAL CONSTITUENTS ON THE ROOTS OF DESMOS CHINENSIS

ZHAO Jin

(*Kunming General Military Hospital*, Kunming 650032)

Abstract From the roots of *Desmos chinensis* Lour (Annonaceae), a folk medicine for treatment of malaria in China, two flavonones were isolated by means of chemical and spectral data. These two compounds have been identifies as 4,7–dihydroxy–5–methoxy–6–mcthly–8–formyl–flavane and 5,7–dihyroxy–6,8–dimethyl– dihydroflavonce (demethoxymatteucinol), respectively.

Key words *Desmos chinensis;* 4,7–dihydroxy–5–methoxy–6–methly–8–formyl–flavane; demethoxymatteucinol

假鹰爪（*Desmos chinensis* Lour.）为番荔枝科假鹰爪属一种直立或攀援灌木，分布于我国南部各省，其根入药，用于驱风、健脾、镇痛[1]。廖时萱等曾从中分离鉴定了 4 种黄酮类化合物[1)]。本文报道从中得到的另外两个化合物的分离和结构鉴定，该二化合物均由抗疟活性部位石油醚部分分得。

化合物 **1** 为无色棱形结晶（醋酸乙酯）。熔点 264—266℃（分解），从元素分析得分子式为 $C_{18}H_{18}O_5$。IR 示有羰基，羟基和芳环；^{1}H NMR 示有酚羟基，醇羟基，醛基，甲氧基，芳甲基，并示有一单取代的芳环；从^{1}H NMR 谱推测其可能为 B 环无取代，A 环全取代，C 环含一醇羟基的黄烷类化合物。

A 环的取代中，由于醛基的红外吸收峰出现在 1625cm^{-1}，酚羟基的化学位移为

1990年10月收搞，1991年6月定稿。

1）全军第八届药学专业学术会议论文集，第 38 页。

δ12.45，酚羟基与醛基应形成分子内氢键，且根据生源关系[2,3]，醛基和甲基应分别处于C-6位和C-8位。由于羰基的去屏蔽效应，应使邻位甲氧基的化学位移处于较低磁场δ3.90附近[2]，而化合物1甲氧基的化学位移值为δ3.75，处于较高磁场，应不与醛基相邻，因而推测A环的结构只可能为C-5甲氧基，C-6甲基，C-7羟基和C-8醛基。此外，双照射去偶实验表明，照射δ1.98两个质子的三重峰讯号，δ2.65和5.45均变成单峰，照射δ2.65的双重峰讯号，则δ1.98变为双峰，照射δ5.45质子，δ1.98也为双峰，说明C环应有$-CH-CH_2-CH-$结构片断，只有醇羟基位于C-4时C环才具有以上结构。显然，C-2质子由于同时受苯环去屏蔽作用和氧原子的吸电子效应而产生抗磁屏蔽，处于较低磁场范围（δ5.45）；C-4质子虽与芳环相邻，但由于芳环甲氧基的供电子效应使电子云密度增加，部分抵消了芳环的去屏蔽效应和羟基的吸电子作用而无明显的低场位移，处于较高磁场的δ2.65处。质谱碎片的解析亦支持这一推定。因此，化合物1的结构应为4,7-二羟基-5-甲氧基-6-甲基-8-醛基黄烷(4,7-dihydroxy-5-methoxy-6-methyl-8-formyl-flavane).

化合物2为淡黄色片状结晶（苯），mp206—207℃，元素分析得分子式$C_{17}H_{16}O_4$，UV显示典型的双氢黄酮吸收。IR示有羟基，羰基和芳环存在。^{1}H NMR示有两个酚羟基和两个芳甲基的单峰讯号，并有一组ABX型烷基质子的偶合讯号，提示该化合物为含两个酚羟基，两个芳甲基的双氢黄酮。一组单取代芳环的质子讯号提示B环无取代。由于一个酚羟基处于较低磁场（δ12.35)，应与羰基形成分子内氢键，而可能在C-5位，二氯氧锆-枸橼酸反应进一步证实了C-5羟基的存在。至于另一个羟基的位置，根据^{13}C NMR的芳环取代效应应连接在C-7位，余下两个甲基只可能连接在C-6和C-8位。因此，化合物2的结构为5,7-二羟基-6，8-二甲基双氢黄酮(即demethoxymatteucinol)。质谱数据亦支持这一推论。该化合物曾由*Eugenia javanica*中获得[4]。为了进一步确证结构，制备了化合物2的二乙酰化合物，其熔点，红外光谱等与文献报道的一致。

CHO HO H3C CH3O OH 1

H3C HO H3C OH O 2

实验部分

熔点用Kofler显微熔点仪测定，温度未经校正；紫外光谱用CARL 2 EISS JESS SPECOR UV VIS；红外光谱用RE-577型，KBr压片；氢谱用JEOL-FX100型，Bruck AC-400型；碳谱用FI-80型；质谱用JMS-D300型仪测定。柱层析用硅胶为青岛海洋化工厂出品。薄层层析条件：硅胶HF254板；展开剂：醋酸乙酯：石油醚（1：9)；显色剂：0.1%2，4-二硝基苯肼乙醇液。

假鹰爪根粗粉1500g用石油醚回流提取，合并提取液，减压回收石油醚，浓缩液放置，吸滤，得黄色粉末状沉淀物7.76g，溶于二氯甲烷中加硅藻土拌匀，挥干后上柱，进行柱层析分离，苯洗脱，薄层层析追踪，相同部分合并，得四部分。合并第三、四部

分重复进行硅胶低压柱层析，苯洗脱，洗脱液通过紫外检测器，按吸收带收集得三部分，第三部分回收溶剂得化合物 **2**。第二部分反复进行低压柱层析，石油醚：醋酸乙酯 (9：1) 洗脱，得两部分，收集后一部分回收溶剂，进行制备薄层层析，以石油醚：醋酸乙酯 (9：1) 展开，紫外灯下刮下斑点用醋酸乙酯洗脱，醋酸乙酯重结晶得化合物 **1**。

化合物 1 以醋酸乙酯重结晶得无色棱柱状结晶，mp 264—266℃ (分解)。元素分析：$C_{18}H_{18}O_5$，计算值：C 68.78，H5.77，实验值：C 69.06，H 5.65; UVλ_{max}^{MeOH}nm: 289，349，IRν_{max}^{KBr}cm^{-1}：3400 (OH)，3070 (Ar−H)，2920，2880，1625 (C=0，缔合)，1590，1495，1465 (苯环)，1440，1240，1155，1045 (C−0)，1390; 740，695; ^{1}H NMRδ(DMSO−d_6)1.98 (2H，t，H−3)，2.65 (1H, d, H−4), 2.10 (3H, s, CH_3), 3.75 (3H, s, OCH_3), 4.90 (1H, s, OH, 重水交换后消失), 5.45 (1H, t, H−2), 7.40—7.60 (5H, m, Ar−H), 10.10 (1H, s, CHO), 12.45 (1H, s, Ar−OH, 重水交换后消失, MS m／z (%): 3.14 (M^+) (6), 297 ($M-H_2O+H$) (33), 296 ($M-H_2O$) (100), 295 ($M-H_2O-H$) (25), 281 (297−16) (22), 268 (297−CHO) (10), 267 ($297-CH_3O+H$) (10), 253 ($297-CHO-CH_3$) (10), 235 ($M-C_6H_7$) (3), 219 ($296-C_6H_5$) (20), 210 ($M-C_8H_8$, RDA 断裂 A 环碎片) (10), 205 (235−30), 191 ($235-CHO-CH_3$) (10), 182 (15), 115 (10), 104 (C_8H_8) (8), 91 (17), 83 (10), 78 (10), 18 (12).

化合物 2 以苯重结晶得淡黄色片状结晶，mp 206—207℃，元素分析 $C_{17}H_{16}O_4$，计算值：C71.82, H5.67, 实验值：C 72.10, H 5.76; UVλ(MeOH) (nm): 296, 344 IR ν_{max}^{KBr}cm^{-1}: 3450—3000(OH), 1635 (C=0, 缔合), 1610, 1590, 1500 (苯环), 1370, 1325, 1290, 1195, 1175, 1136, 1110, 975, 900, 770; ^{1}H NMR δ($CDCl_3$): 12.35 (1H, s, OH, 重水交换后消失), 9.86 (1H, s, OH, 重水交换后消失), 7.45 (5H, m, Ar−H), 5.50 (1H, dd, H−2), 3.26—2.72 (2H, m, H−3), 1.98 (6H, s, $CH_3\times2$), ^{13}C NMRδ ($CDCl_3$): 77.80 (C−2), 42.59 (C−3), 195.10 (C−4), 158.34 (C−5), 102.54 (C−6), 162.39 (C−7), 102.31 (C−8), 157.07 (C−9), 101.70 (C−10), 128.45 (C−1′), 128.19 (C−2′, 6′), 126.13 (C−3′, 5′), 139.05 (C−4′), 7.47 (CH_3), 8.13 (CH_3), MS (m／z): 284 (M^+) (100), 283 (M−H) (22); 207 ($M-C_6H_5$) (40), 180 ($M-C_8H_8$, RDA 断裂碎片) (95), 152 (180−CO) (98), 124 (152−CO) (14), 104 (C_8H_8) (10).

化合物 2 的二乙酰化合物的制备　取化合物 **2** 40mg，加醋酐 2.5ml 溶解后加入浓硫酸一滴，振摇，室温放置 48 小时，倾于 20ml 水中，得白色固体，干燥后甲醇重结晶得 20mg。mp177−178℃ (MeOH), IRν_{max}^{KBr}cm^{-1}: 1755，1690，1610，1500，1370，1300，1200，1150，1110，1080，1010，890，750，690.

致谢　实验得到第二军医大学廖时萱副教授指导，中国科学院昆明植物研究所杨崇仁副研究员审阅并修改论文。上海医公院徐光漪，上海药物所宋国强测核磁共振谱。海军医学研究所测质谱。第二军医大学仪器室测元素分析，红外光谱和紫外光谱。

参考文献

〔1〕 中国科学院植物研究所.中国高等植物图鉴. 北京: 科学出版社, 1972; **1**: 813

〔2〕 Joshi B S, Gawad D H.Flavanones from the stem of *Unona lawii* Hook. f, & Thoms. Isolation of lawinal, desmethoxymatteucinol−7−methyl ether and a synthesis of lawinal. *Indian Jour Chem* 1974; **12**: 1033

〔3〕 Chopin J, Hauteville M, Joshi B S. et al. A noval example of a natural 2,5−dihydroxy−flavanones from *Unona lawii*. *Phytochemistry* 1978; **17** (2): 332−334

〔4〕 Mitscher L A, Wu W, Beal J L. Isolation and structural characterization of 5−O−methyldesmethoxymatteucinol from *Eugenia javanica*. *Lloydia* 1973; **36** (4): 422−425